Ueber eine
Metaxylol-Disulfosäure
und
einige Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolf Wischin

aus Csaltícz in Ungarn.

Rostock.

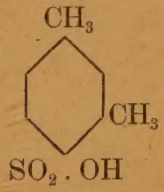
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

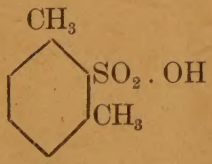
Referent:
Privatdozent Dr. **Töhl.**

Einwirkung von rauchender krystallisirter Schwefelsäure auf Metaxylol.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus dem Metaxylol durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfosäure darzustellen, sondern es entsteht immer nur eine Monosulfosäure von der Stellung:



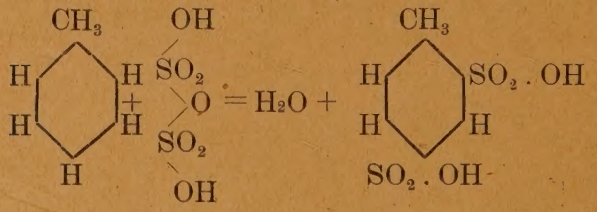
nebst geringen Mengen einer zweiten von der Stellung[1]):



[1]) Jacobsen. A. 184. 188.
B. 10. 1015.

Auch wenn man die feste Xylolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, gelingt es nicht eine zweite Sulfogruppe einzuführen.

Guehm und Forrer[1]) haben eine Toluoldisulfosäure dargestellt, indem sie Toluol mit rauchender krystallisirter Schwefelsäure behandelten, wobei direkt ein Molekül $H_2S_2O_7$ auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffes einwirkt, indem ein Sauerstoffatom der Schwefelsäure und die beiden zu ersetzenden Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes zusammen ein Molekül Wasser bilden und die beiden SO_2. OH-Gruppen sich an den Kern anlagern.



Die rauchende krystallisirte Schwefelsäure ist daher zur Herstellung von Disulfosäuren sehr geeignet und wurde dieselbe auch benutzt, um die in vorliegender Arbeit beschriebene Metaxyloldisulfosäure durch Einwirkung auf Metaxylol herzustellen.

[1]) B. 10. 542.

Metaxylol-Disulfosäure.

Reines, bei 137° C. siedendes Metaxylol[1]) wurde mit etwa der vierfachen Menge rauchender krystallisirter Schwefelsäure zwei Stunden hindurch auf dem Sandbade auf 150° C. erhitzt. Es hatte sich nebst wenig Monosulfosäure eine Disulfosäure gebildet, die bei Zusatz von etwas Eis zu der dunkel gefärbten Lösung, und mehrtägigem Stehen an feuchter Luft in kleinen Krystallen ausfällt, die sehr schwer in reinem Zustande zu erhalten sind, und auch aus verdünnter Schwefelsäure schlecht krystallisiren.

Die Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt, aus dem Filtrate durch Soda alles Baryum gefällt und die Lösung des Natriumsalzes eingedampft.

Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen schuppenförmigen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Das nach Eindampfen der Lösung zurückbleibende Natriumsalz war durch Beimengungen hellbraun gefärbt. Beim Kochen mit wenig absolutem Alkohol wurden diese Verunreinigungen vollständig gelöst und das Natriumsalz blieb rein zurück.

---

[1]) Bezogen aus der chem. Fabrik von F. Witte in Rostock.

Das Chlorid

wurde dargestellt durch Verreiben des trockenen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid. Die gebildete ölige Masse wurde in kaltes Wasser gebracht, wobei sie zu einem festen Kuchen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde das Chlorid in weissen, nadelförmigen Krystallen erhalten, die bei 129° C. schmelzen. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter beim Kochen. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in kleinen Blättchen.

Das Amid

bildet sich aus dem Chlorid beim Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit, in deren Ueberschusse es sich auflöst. Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt es als strahlige, krystallinische Masse, die sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung das Amid in schönen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 249° C.

Analyse:

Die Analyse des Sulfochlorides ergab nach Carius:

Schwefel:

0,1664 gr. Substanz gab entsprechend 0,2488 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
21,12 %	20,5 %.

Chlor:

0,1246 gr. Substanz geben entsprechend 0,1154 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
23,4 %	22,67 %.

Dioxyxylol.

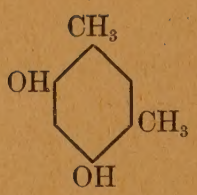
Die Xyloldisulfosäure wurde mit Kalihydrat im Silbertiegel verschmolzen. Man muss hierbei vorsichtig zu Wege gehen, weil sehr leicht eine Verkohlung eintritt. Um dies zu vermeiden mischte ich die Disulfosäure mit ungefähr der doppelten Menge Kalihydrat, feuchtete mit Wasser an und erhitzte längere Zeit hindurch nur wenig über 100° C. Erst wenn die Schmelze dickflüssig wird, steigert man die Temperatur allmählig bis auf 250° C. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, abermals filtrirt und das gebildete Phenol mit Aether ausgeschüttelt.

Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb das unreine Phenol als braune Masse, die durch Sublimation gereinigt wurde.

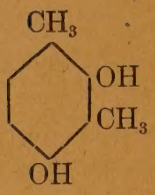
Das Dioxyxylol sublimirt in schönen, weissen Nadeln, die bei 145° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Mit Phtalsäureanhydrid verschmolzen, bildet es ein Fluoresceïn, wodurch die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen bewiesen ist.

Für ein Dioxymetaxylol sind zwei verschiedene Stellungen der beiden OH-Gruppen möglich:



und



Die erste Stellung entspricht dem m-Xylorcin[1]), welches den Schmelzpunkt 125 ° C. hat, somit bleibt nur die Möglichkeit, dass dem fraglichen Phenol die zweite Formel zukommt. Der Stellung nach würde ihm der Name gebühren:

Benachbartes Dioxymetaxylol.

Obgleich dieses Dioxyxylol aus der Disulfosäure resp. deren Chlorid, durch Ersetzen der Sulfogruppen durch die Hydroxygruppen entstanden war, konnte ich diese Reaktion nicht als Beweis für die Stellung der HSO_3-Gruppen in der Xyloldisulfosäure betrachten, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass die Hydroxylgruppen, die durch die Kalischmelze eingeführt werden, sehr oft wandern und somit Phenole entstehen, deren Hydroxylgruppen an ganz anderen Orten stehen, als sich die Sulfogruppen befunden haben.

Auch die Destillation mit Cyankalium scheint keine unbedingt verlässlichen Resultate zu liefern.

Nölting[2]) hat zuerst einen anderen Weg eingeschlagen, um die Stellung der Sulfogruppen in Benzolsulfosäuren zu bestimmen.

---

[1]) Pfaff. B. 16. 1138.
[2]) Nölting. B 8. 1091.

Diese Constitutionsbestimmung beruht darauf, dass die Sulfogruppe beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt wird.

Carius[1]) hat zuerst gezeigt, dass beim Erhitzen mit PCl_5 die ganze Sulfogruppe durch Chlor eliminirt wird.

G. A. Barbaglia und Kekulé[2]), sowie Michaelis[3]) haben den Verlauf der Reaktion studirt und in folgender Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_5 . SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5 . Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

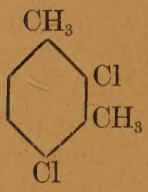
Ich schlug ebenfalls diesen Weg ein, um die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Xyloldisulfosäure zu bestimmen.

Dichlorxylol.

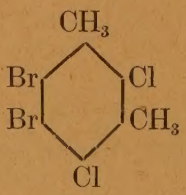
Das Disulfochlorid vom Schmelzpunkt 129° C. wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C. erhitzt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen wurde das Rohr, in dem nur ein sehr geringer Druck herrschte, geöffnet und die gebildete ölige Flüssigkeit in Wasser gegossen, um überschüssiges Phosphorpentachlorid zu entfernen. Durch fractionirte Destillation wurde das Dichlorxylol als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 220° C. siedet. Dasselbe erschien mir daher identisch mit dem von Koch[4]) beschriebenen benachbarten Dichlorxylol.

---

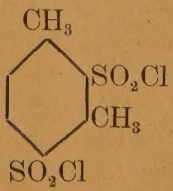
[1]) Carius. A. 114. 145.
[2]) B. 5. 875.
[3]) B. 5. 929.
[4]) Koch, Dissertation, Rostock, 1890, und B. 23. 2320.



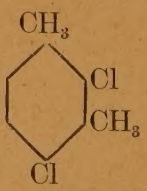
Ich liess auf dasselbe unter Kühlung überschüssiges Brom einwirken, wobei das Gemisch nach einiger Zeit erstarrte. Das überschüssige Brom wurde durch Natronlauge entfernt und der feste Körper aus Eisessig umkrystallisirt. Derselbe krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 215 ° C. schmelzen, und ist somit identisch mit dem von Koch beschriebenen Dichlordibromxylol.



Durch diese Reaktion ist die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Xyloldisulfosäure vollständig bewiesen.



gibt:



Um zu einer Bromxyloldisulfosäure zu gelangen, liess ich auf die kalte, wässerige Lösung des Baryumsalzes der Xyloldisulfosäure allmählig die

berechnete Menge Brom einwirken[1]). Nach mehrtägigem Stehen unter häufigem Umschütteln, wurde das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der weisse Niederschlag, der sich bei der Reaktion ausgeschieden hatte, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Er erwies sich als schwefelsaurer Baryt.

Die wässerige Lösung der Baryumsalze wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich zuerst ein Baryumsalz in tafelförmigen Krystallen ausschied. Dasselbe wurde in das Natriumsalz übergeführt und dieses durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid umgewandelt. Beim Behandeln des Chlorides mit Ammoniak entstand ein Amid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 160° C. zeigte.

Analyse:

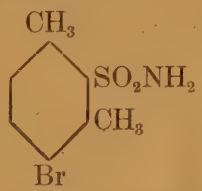
1,206 gr. des Sulfamides ergaben nach Carius:

Berechnet:	Gefunden:
30,3 % Br	29,42 % Br

was der Formel entspricht:

$$C_6H_2(CH_3)_2 . Br . SO_2 . NH_2.$$

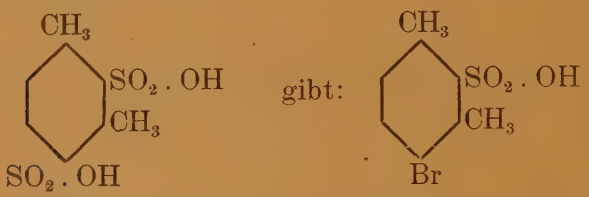
Ein Bromxylolsulfamid von der Stellung:



hat den Schmelzpunkt 161° C.[2]) und ist somit kein Zweifel, dass ich es mit diesem Körper zu thun hatte.

[1]) Weinberg. B. 11. 1062.
[2]) Jacobsen. Weinberg. B. 11. 1535.

Es war daher das Brom nicht wie gewünscht wurde an Stelle eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns getreten, sondern hatte direkt eine Sulfogruppe eliminirt.

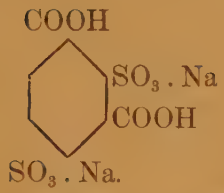


Das aus der Lösung sich zuletzt ausscheidende Baryumsalz erwies sich als unangegriffenes Ba-Salz der Xyloldisulfosäure, denn es gab ein Amid, welches bei 249° C. schmolz.

Oxydation der Disulfosäure.

Das Natriumsalz der Xyloldisulfosäure wurde in wässeriger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumpermanganat mehrere Tage hindurch auf dem Wasserbade erwärmt[1]), das überschüssige Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Nach Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion wurde eingedampft, wobei sich ein Körper als weisse Krystallmasse ausschied, der auf dem Platinblech erhitzt verkohlt, ohne zu schmelzen. Es ist anzunehmen, dass derselbe ein Natriumsalz der Disulfoïsophtalsäure ist, vielleicht:

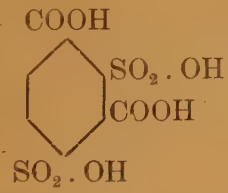
[1]) Jacobsen. Lönnies. B. 13. 1556.



Dieses Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid verrieben und das gebildete Sulfochlorid mehrere Stunden hindurch mit Wasser gekocht, wobei es sich vollständig löste.

Die Lösung wurde eingedampft, und die gebildete Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirt in kleinen, körnigen Krystallen, die über 250° C. schmelzen. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. In Aether ist sie unlöslich.

Nach ihrer Constitution:



käme ihr der Name zu:

Benachbarte Disulfoïsophtalsäure.

Isophtaldisulfaminsäure.

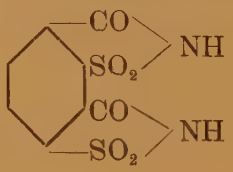
Das bei 249° C. schmelzende Disulfamid wurde in wässeriger Lösung zwei Tage hindurch mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumpermanganat erwärmt, das überschüssige Permanganat mit Alkohol zerstört, filtrirt, und das eingeengte Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Nach Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit Alkohol extrahirt.

Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieben kleine undeutliche Krystalle, die bei 225° C. schmelzen.

Der Körper erwies sich nicht als die freie Sulfaminsäure, sondern als deren Anhydrid, denn beim Einwirken von Phosphorpentachlorid bleibt er unverändert, was auf die Abwesenheit von Hydroxyl-Gruppen schliessen lässt.

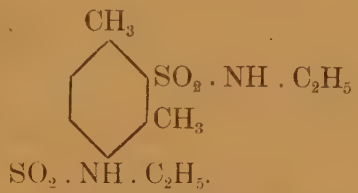
Das Anhydrid löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und Alkohol.

Die wässerige Lösung reagirt sauer. Das Anhydrid hat einen intensiv bitteren Geschmack.



Metaxyloldisulfaethylamid.

Durch Einwirkung von wässeriger Aethylaminlösung auf das Chlorid der Disulfosäure entstand der Körper:



Derselbe löste sich im Ueberschusse der Aethylaminlösung auf und hinterblieb nach dem Eindampfen als strahlige, krystallinische Masse.

Das Xyloldisulfaethylamid löst sich leicht in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten in kleinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 135° C.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Analyse:

1,212 gr. Substanz ergaben nach Carius, entsprechend 1,764 gr. $BaSO_4$,

Schwefel:

Berechnet:	Gefunden:
20 %	18,26 %

entsprechend der Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_2(SO_2 . NH . C_2H_5)_2.$$

Monobromxylol-Disulfosäure.

Um zu einer Bromxyloldisulfosäure zu gelangen, behandelte ich Bromxylol mit rauchender, krystallisirter Schwefelsäure[1]).

Bromxylol wurde durch tropfenweises Hinzufügen der berechneten Menge Brom zu gekühltem, mit etwas Jod versetztem Metaxylol erhalten. Es bildet in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, die bei 203 ° C. siedet.

Reines Monobromxylol wurde mit etwa der vierfachen Menge rauchender krystallisirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich eine dunkel gefärbte, dicke Flüssigkeit bildete. Nach Zusatz von etwas Eis wurde dieselbe mehrere Tage hindurch an einem feuchten Orte stehen gelassen, wobei sich kleine Krystalle der Monobromxyloldisulfosäure ausschieden, die durch Verunreinigungen braun gefärbt waren und selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelsäure nicht rein erhalten werden konnten.

---

[1]) Weinberg erhielt beim Einwirken mit rauchender Schwefelsäure auf Bromxylol eine Monosulfosäure. (B. 11. 1062.)

Aus der Lösung der Disulfosäure in überschüssiger Schwefelsäure wurde letztere durch kohlensauren Baryt ausgefällt, das gebildete Baryumsalz durch Soda in das Na-Salz übergeführt, welches nach Eindampfen der Lösung als braune Krystallmasse zurückblieb. Durch Kochen mit etwas Alkohol können alle Verunreinigungen entfernt werden, und das Salz bleibt in reinem Zustande zurück.

Das Chlorid

wurde durch Verreiben des trockenen Natriumsalzes mit PCl_5 erhalten. Aus Aether krystallisirt es in kurzen, säulenförmigen Krystallen, die bei 160° C. schmelzen; es löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter beim Kochen.

Das Amid

entsteht bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid. Es löst sich im überschüssigen Ammoniak auf, nach dessen Verdampfen es aus heisser, wässeriger Lösung in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 265° C. (uncor.) krystallisirt.

Analyse:

0,224 gr. des Sulfochlorides gaben nach Carius 0,285 gr. Chlor- und Bromsilber:

Berechnet:

entsprechend: 18,5 % Cl
20,9 % Br

$AgCl + AgBr = 0{,}2798$ gr.

Gefunden:

$AgCl + AgBr = 0{,}285$ gr.

0,314 gr. des Sulfochlorides gaben 0,413 gr. $BaSO_4$ entsprechend:

Schwefel:

Berechnet:	Gefunden:
16,7 %	18,0 %

entsprechend der Formel:

$$C_6H(CH_3)_2Br \,.\, (SO_2Cl)_2.$$

Das Baryumsalz

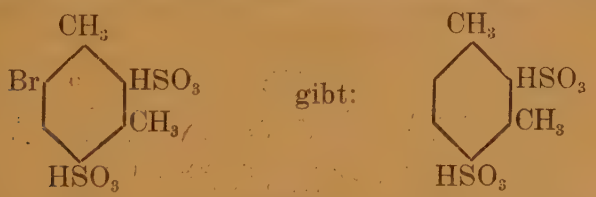
krystallisirt aus Wasser in tafelförmigen Krystallen.

Das Natriumsalz

krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen.

Reduction des Natriumsalzes.

Das Natriumsalz der Monobromxyloldisulfosäure wurde mehrere Tage hindurch mit Zinkstaub und starker Ammoniakflüssigkeit behandelt, dann noch etwas Ammoniak zugesetzt und erwärmt. Aus der vom Zink abfiltrirten Lösung schied sich beim Eindampfen zuerst etwas unverändert gebliebenes Natriumsalz der Bromxyloldisulfosäure aus. Beim weiteren Eindampfen krystallisirte ein Natriumsalz in kleinen, schuppigen Krystallen. Dasselbe wurde mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid, und dieses mit Ammoniak in das Amid übergeführt. Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, die bei 249° C. schmelzen und daher mit dem Amid der Xyloldisulfosäure identisch sind.



Die Stellung der Sulfogruppen in der Bromxyloldisulfosäure entspricht somit der ersten der beiden obigen Formeln.

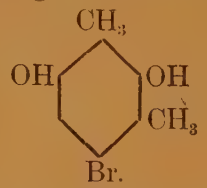
Monobromdioxyxylol.

Das Chlorid der Monobromxyloldisulfosäure wurde mit Kalihydrat im Silbertiegel verschmolzen, die Schmelze in heissem Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, abermals filtrirt und das gebildete Phenol mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb das unreine Phenol als braune Krystallmasse. Es sublimirt in schönen, weissen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 126 ° C.

Das Bromdioxyxylol löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Die Stellung der Hydroxylgruppen wäre entsprechend der Bildung aus Bromxyloldisulfosäure:



Fittig und Siepermann[1]) geben ein unsymetrisches Trioxyxylol an, welches in wasserfreiem Zustande den Schmelzpunkt 125 ° C. hat, weshalb ich Anfangs glaubte es mit diesem Körper zu thun zu haben, was ja leicht möglich gewesen wäre, wenn man die leichte Beweglichkeit der durch die Kalischmelze eingeführten OH-Gruppen berücksichtigt. Doch die Analyse zeigte, dass das Brom durch die Kalischmelze nicht eliminirt worden war.

[1]) A. 180. 37.

Analyse:

0,543 gr. Monobromdioxyxylol gaben 0,493 gr. AgBr entsprechend:

Berechnet:	Gefunden:
37 % Br	38,6 % Br

was der Formel entspricht:

$C_6H(CH_3)_2Br \,.\, (OH)_2$.

Monochlorxyloldisulfosäure.

Monochorxylol wurde erhalten durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in gekühltes, mit etwas Jod versetztes Metaxylol. Das Reaktionsprodukt wurde durch fractionirte Destillation gereinigt und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 186 ° C. siedet.[1]) Reines Monochlorxylol wurde mit überschüssiger rauch. krystall. Schwefelsäure durch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die dunkel gefärbte, dicke Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt. Mittelst Soda wurde das Baryumsalz in Natriumsalz verwandelt und die Lösung eingedampft.

Das Natriumsalz war in Folge von Beimengungen hellbraun gefärbt, konnte aber durch kochen mit etwas Alkohol gereinigt werden.

Das Baryumsalz

krystallisirt in Schuppen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Das Natriumsalz

krystallisirt aus Wasser und Alkohol schlecht in mikroskopischen Krystallen.

---

[1]) Jacobsen. B. 18. 1762.

Das Chlorid

wurde durch Verreiben des trockenen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Es krystallisirt aus Aether in schönen, weissen Krystallen, die bei 155 ° C. schmelzen. Dasselbe ist in Aether leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

Das Amid

entsteht aus dem Chlorid bei längerem Stehen mit Ammoniakflüssigkeit, in deren Ueberschusse es sich löst, und beim Eindampfen als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 270 ° C. (uncor.).

Die Analyse des Sulfochlorides ergab:

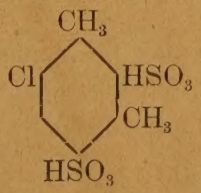
Analyse:

0,418 gr. Substanz gaben 0,551 gr. AgCl entsprechend:

Chlor:

Berechnet:	Gefunden:
31,3 %	32,21 %.

Mit Zinkstaub und Ammoniak gelang es nicht, aus dem Natriumsalz das Chlor zu eliminiren, doch ist anzunehmen, dass die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Chlorxyloldisulfosäure dieselbe ist, wie in der Bromxyloldisulfosäure.



Chlordioxyxylol.

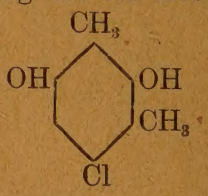
Das Chlorid der Chlorxyloldisulfosäure wurde mit Kalihydrat verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und das Phenol mit Aether ausgeschüttelt.

Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb das unreine Phenol, welches in schönen, weissen Nadeln sublimirt, die bei 106° C. schmelzen.

Das Chlordioxyxylol löst sich leicht in Aether, schwer in Alkohol und Wasser.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel violett gefärbt.

Die Constitutionsformel des Chlordioxyxylols ist wahrscheinlich analog der des Bromdioxyxylols:



Analyse:

0,224 gr. Chlordioxyxylol gaben 0,209 gr. AgCl entsprechend:

Berechnet:	Gefunden:
20,3 % Cl	22 % Cl.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Töhl für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.